

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) PATENT
(19) AUSTRALIAN PATENT OFFICE

(11) Application No. AU 199667583 B2
(10) Patent No. 704532

(54) Title
Process for producing new polymers based on oil of cashew-nutshells, and products obtained therefrom

(51)⁶ International Patent Classification(s)
C08G 018/36 C08G 018/80

(21) Application No: 199667583

(22) Application Date: 1996.08.20

(87) WIPO No: WO97/07150

(30) Priority Data

(31) Number	(32) Date	(33) Country
101761	1995.08.21	PT
101863	1996.04.04	PT

(43) Publication Date : 1997.03.12

(43) Publication Journal Date : 1997.05.08

(44) Accepted Journal Date : 1999.04.29

(71) Applicant(s)
Martin Ernst Stielau

(72) Inventor(s)
Martin Ernst Stielau

(74) Agent/Attorney
SPRUSON and FERGUSON,GPO Box 3898,SYDNEY NSW 2001

(56) Related Art
JP 01-203474
JP 36-004840



AU9667583

DEMA

PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 :

C08G 18/36, 18/80

A1

(11) Numéro de publication internationale:

WO 97/07150

(43) Date de publication internationale: 27 février 1997 (27.02.97)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/PT96/00007

(22) Date de dépôt international: 20 août 1996 (20.08.96)

(30) Données relatives à la priorité:

101761	21 août 1995 (21.08.95)	PT
101863	4 avril 1996 (04.04.96)	PT

(71)(72) Déposant et inventeur: STIELAU, Martin, Ernst [DE/PT]; Melides, Caveira, P-7570 Grândola (PT).

(74) Mandataire: CRUZ, Jorge, Afonso; Rua Vitor Cordon, 14-3°, P-1200 Lisbonne (PT).

(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING NEW POLYMERS BASED ON OIL OF CASHEW-NUT SHELLS, AND PRODUCTS OBTAINED THEREFROM

(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION DE NOUVEAUX POLYMERES A BASE D'HUILE DE COQUILLE DE NOIX DE CAJOU ET LES PRODUITS QUI EN RESULTENT

(57) Abstract

The present invention relates to processes and products which have been obtained with, on the one hand, a natural component which is oil of cashew-nut shell and, on the other hand, di- and/or polyisocyanates. Since the oil is comprised of a mixture of a biphenol and a fatty acid, both having a benzene ring with phenol group and side chains with one to three double bonds, the isocyanates may react three different levels: a) the COOH of the acid; b) the phenolic OH; c) the double bond of the chains.

(57) Abrégé

La présente invention traite des procédés et des produits qui ont été réalisés avec d'une part un composant naturel qui est l'huile de coquille de noix de cajou et d'autre part des di- et/ou polyisocyanates. Vu que l'huile est composée d'un mélange entre un biphenol et un acide gras, les deux ayant un anneau benzénique avec groupement phénolique et des chaînes latérales avec une à trois doubles liaisons, les isocyanates peuvent réagir sur trois niveaux différents: a) celui des COOH de l'acide, b) celui des OH phénoliques et finalement, c) celui des doubles liaisons des chaînes.

SPECIFICATION

"PROCESS FOR MANUFACTURING NEW POLYMERS MADE FROM CASHEW NUT SHELL OIL AND THE PRODUCTS OBTAINED THEREFROM"

Application fields

The present invention concerns polymers made of cashew nut shell oil (hereinafter referred to as CNSO), which together with di- and/or polyisocyanates can constitute many different molecular structures.

Prior art

CNSO is a by-product of the cashew nut preparation food industry.

This liquid, which is found in the shell of the nut and is released when the shell is opened, is a 9:1 mixture of a fatty acid (anacardic acid, which has one phenyl radical at the benzenoid ring) and a diphenol (Cardol); both with side chains with 15 carbon and 27 hydrogen atoms and one with three double bonds.

The current uses of this product are mainly in the field of phenoplastics, where, by neglecting the double bonds of the chains:

- the fatty acid is decarboxylated with a small quantity of sulphuric acid;

- the phenyl radicals are then reacted with aldehydes. The results are products characterised by their great resistance to heat and abrasion.

Showa's Japanese patent n° 33-27 905 of 1st October 1958 contains a new application for this product by reacting it with di- and/or polyisocyanates. This method of manufacturing polyurethane, owing to a reaction between the CNSO and a polyisocyanate, demonstrates the possibility of dimerising the CNSO in the presence of a polymerisation catalyst at temperatures of up to 140°C. The result of this method is a product with high viscosity, which has to be washed and dried before it is used practically with isocyanates.

German patent n° 2152 606 of 22nd October 1971, belonging to Bayer AG, shows in the context of a process for the internal plastification of an epoxy resin, that phenyl radicals can be used to temporarily block the NCO radicals from the excess polyisocyanates of the prepolymers. After a subsequent reaction, when tertiary amines take the place of the phenyls, these remain free in the final product.

Contents of the invention

The present invention demonstrates a simpler way of manufacturing polymers made of CNSO and a cleaner way of manufacturing products with blocked NCO radicals, by linking up the free phenyl radicals to an available aldehyde. Thanks to the processes invented, it is possible to manufacture products as varied as rigid foam, elastomers, thermoplastic rubber or single-component resins without solvents.

According to a first embodiment of this invention, there is provided a process for manufacturing a component of a plastic material made of CNSO, the phenyl radicals of which are temporarily blocked by NCO radicals of a di- and/or polyisocyanate, characterised by:

- 5 a) the complete decarboxylation of the CNSO;
 b) the addition of an equivalent quantity of TDI before dimerisation of the CNSO by heating; and
 c) renewed heating until the isocyanate is entirely blocked.

According to a second embodiment of this invention, there is provided a process for
10 manufacturing a component of a plastic material made of CNSO which precondenses with an aldehyde, and characterised by:

- a) the heating of the CNSO with a small quantity of triethylamine up to approximately 170°C;
 b) the addition of an equivalent quantity of an aldehyde; and
15 c) renewed heating until condensation begins.

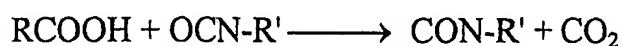
According to a third embodiment of this invention, there is provided a process for manufacturing a polymer, characterised by the fact that a di- and/or polyisocyanate reacts with CNSO which has been previously decarboxylated before heating at a temperature higher than 140°C.

20 According to a fourth embodiment of this invention, there is provided a process for manufacturing rigid foam, characterised by the fact that a di- and/or polyisocyanate reacts with CNSO, the chemical structure of which has not been essentially modified.

Description of the invention

CNSO can, together with the polyisocyanates, react on three different levels:

1. The COOH of the fatty acid, following the Würtz reaction:



2. The double bonds of the side chains, and
3. The phenyl radicals of the rings.

The first level is always interesting when a product is intended to be expanded. Thus, with the simultaneous attack of a polyisocyanate on the three levels, a rigid foam of excellent quality can be obtained. Different components which can be polymerised can be obtained either by simply heating the CNSO or by the following method: add a small quantity of diluted sulphuric acid to the CNSO and heat. At around 130°C, the CO₂ of the carboxyl is released. By heating further, concentration and dimerisation increase. By adding a polyisocyanate, more or less reticulated products are obtained.

In relation to the above-mentioned Bayer patent and the possibility of temporarily blocking the NCO radicals of an isocyanate, the following method is used: CNSO is heated up to 180°C with a small quantity of diluted sulphuric acid, it is left to cool down to 120°C and then an equivalent quantity of TDI is added. This mixture is kept at 80°C until there is no more free isocyanate.

Starting with such a product and adding a second one, it is easy to manufacture a single-component glue.

This second component would be, for example, a mixture of CNSO and Furfural, which had been heated beforehand with a small quantity of triethylamine and then cooled down to room temperature. (It has been discovered that such a mixture remains stable at this temperature.)

If the quantity of Furfural in the second mixture corresponds to the total quantity of decarboxylated CNSO and the mixture of the first preparation is heated up with the mixture of the second preparation to a temperature higher than 150°C, then the initially blocked NCO radicals will be released and react with the COOH of the second preparation. The phenyl radicals react with the Furfural and give a very brilliant, hard but nevertheless flexible product.

As in the Bayer patent, the preparation with the blocked isocyanate can be used to flexibilize epoxy resins or, by heating it up, to make elastic products.

As explained in the example below, an equivalent mixture of CNSO and Furfural can be used as a component for the manufacture of a rigid foam, provided that a polyisocyanate can react beforehand with the OH of the CNSO carboxyls.

Example 1

A mixture of 100g of CNSO and 28g of Furfural is heated up to 150°C. This is quickly mixed with either 32g of TDI or 49g of MDI, resulting in expansion, reticulation and hardening. The resulting rigid foam acquires its final characteristics after a few days.

Example 2

Here follows the quantification of the manufacture of the above-mentioned single-component glue.

A first mixture of 34g of CNSO and 19g of Furfural is heated up to 150°C, while stirring.

A second mixture containing 34g of CNSO and 0.68g of sulphuric acid (50%) is heated up to 170°C, cooled down to 110°C and completed with 7g of TDI. It is stirred slowly for 4 hours under nitrogen at a temperature of 70°C and then cooled down.

By mixing the first preparation with the second one, a stable liquid is obtained, which has a temperature higher than 140°C, when the NCO radicals are released from the phenyl radicals and can react with the COOH of the CNSO from the first mixture. The free phenyl radicals react with the rest of the Furfural from the first mixture.

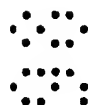
Example 3

In order to produce rigid foam, 100g of CNSO are mixed with 90g of MDI. The exothermic reaction and expansion are almost immediate. Hardening occurs about an hour later, depending on the temperature.

Example 4

100g of CNSO are heated up to 300°C then

cooled down to room temperature 40g of MDI are added and the preparation is mixed well. After the exothermic reaction, a duromer of good mechanical and chemical resistance is obtained.



The claims defining the invention are as follows:

1. Process for manufacturing a component of a plastic material made of CNSO, the phenyl radicals of which are temporarily blocked by NCO radicals of a di- and/or polyisocyanate, characterised by:

- 5 a) the complete decarboxylation of the CNSO;
b) the addition of an equivalent quantity of TDI before dimerisation of the CNSO by heating; and
c) renewed heating until the isocyanate is entirely blocked.

2. A process according to claim 1 characterised in that the CNSO is
10 decarboxylated by the addition of a small quantity of diluted sulphuric acid.

3. Process for manufacturing a component of a plastic material made of CNSO which precondenses with an aldehyde, and characterised by:

- a) the heating of the CNSO with a small quantity of triethylamine up to approximately 170°C;
15 b) the addition of an equivalent quantity of an aldehyde; and
c) renewed heating until condensation begins.

4. A process according to claim 3 characterised in that the aldehyde is furfural.

5. Process according to any one of claims 1 to 4 which consists in mixing equivalent quantities of the component according to claim 1 or claim 2 with the
20 component according to claim 3 or claim 4.

6. Process for manufacturing a component of a plastic material made of CNSO, substantially as hereinbefore described with reference to any one of the Examples.

7. A component of a plastic material manufactured by the process of any one of claims 1 to 6.

25 8. Components that can be hardened made in accordance with the process according to any one of claims 1 to 6.

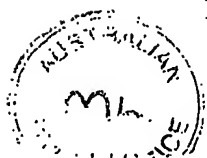
9. Process for manufacturing a polymer, characterised by the fact that a di- and/or polyisocyanate reacts with CNSO which has been previously decarboxylated before heating at a temperature higher than 140°C.

30 10. A process according to claim 9 characterised in that the CNSO is decarboxylated by adding a small quantity of sulfuric acid.

11. Process for manufacturing a polymer, characterised by the fact that a di- and/or polyisocyanate reacts with CNSO after this CNSO has been treated mainly by heating.

35 12. Process for manufacturing a polymer, substantially as hereinbefore described with reference to any one of the Examples.

13. A polymer manufactured by the process according to any one of claims 9 to 12.



14. Process for manufacturing rigid foam, characterised by the fact that a di- and/or polyisocyanate reacts with CNSO, the chemical structure of which has not been essentially modified.

15. A process according to claim 14 characterised in that both the phenolic OH groups and the carboxylic OH groups are available to react with the NCO groups of the polyisocyanate.

16. Process for manufacturing rigid foam, substantially as hereinbefore described with reference to any one of the Examples.

17. Rigid foam manufactured by the process according to any one of claims 14 to 16.

Dated 25 February, 1999

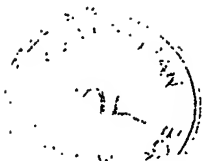
Martin Ernst Stielau

Patent Attorneys for the Applicant/Nominated Person
SPRUSON & FERGUSON

10 16.

10 16.

10 16.



ABSTRACT

The present invention relates to processes and products made of a natural component being cashew nut shell oil (CNSO) and another component being di- and/or polyisocyanates. Since the CNSO is a mixture of a biphenol and a fatty acid, both of which have a benzenoid ring with phenyl radicals and side chains, one of which has three double bonds, the isocyanates can react on three different levels:

- I. The COOH of the fatty acid
- II. The OH of the phenyl radicals
- III. The double bonds of the chains.



PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08G 18/36, 18/80		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/07150 (43) Date de publication internationale: 27 février 1997 (27.02.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/PT96/00007 (22) Date de dépôt international: 20 août 1996 (20.08.96) (30) Données relatives à la priorité: 101761 21 août 1995 (21.08.95) PT 101863 4 avril 1996 (04.04.96) PT (71)(72) Déposant et inventeur: STIELAU, Martin, Ernst [DE/PT]; Melides, Caveira, P-7570 Grândola (PT). (74) Mandataire: CRUZ, Jorge, Afonso; Rua Vitor Cordon, 14-3°, P-1200 Lisbonne (PT).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING NEW POLYMERS BASED ON OIL OF CASHEW-NUT SHELLS, AND PRODUCTS OBTAINED THEREFROM (54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION DE NOUVEAUX POLYMERES A BASE D'HUILE DE COQUILLE DE NOIX DE CAJOU ET LES PRODUITS QUI EN RESULTENT			
(57) Abstract <p>The present invention relates to processes and products which have been obtained with, on the one hand, a natural component which is oil of cashew-nut shell and, on the other hand, di- and/or polyisocyanates. Since the oil is comprised of a mixture of a biphenol and a fatty acid, both having a benzene ring with phenol group and side chains with one to three double bonds, the isocyanates may react three different levels: a) the COOH of the acid; b) the phenolic OH; c) the double bond of the chains.</p>			
(57) Abrégé <p>La présente invention traite des procédés et des produits qui ont été réalisés avec d'une part un composant naturel qui est l'huile de coquille de noix de cajou et d'autre part des di- et/ou polyisocyanates. Vu que l'huile est composée d'un mélange entre un biphénol et un acide gras, les deux ayant un anneau benzénique avec groupement phénolique et des chaînes latérales avec une à trois doubles liaisons, les isocyanates peuvent réagir sur trois niveaux différents: a) celui des COOH de l'acide, b) celui des OH phénoliques et finalement, c) celui des doubles liaisons des chaînes.</p>			

DESCRIPTION

"PROCÉDÉ DE FABRICATION DE NOUVEAUX POLYMÈRES À BASE D'HUILE DE COQUILLE DE NOIX DE CAJOU ET LES PRODUITS QUI EN RESULTENT"

Domaines d'emploi

La présente invention concerne les polymères à base d'huile de coquille de noix de cajou (à partir de maintenant HCNC) qui ensemble avec des di- et/ou polyisocyanates peuvent constituer des multiples réseaux moléculaires.

Précédants

Le HCNC est un sous-produit de l'industrie alimentaire de la préparation de la noix de cajou.

Ce liquide, se trouvant sous la coquille de la noix et qui se libère au moment de son ouverture, est un mélange 9:1 d'un acide gras (acide anacardique, qui porte un groupement phénolique au anneau benzénique) et un diphenol (Cardol), les deux avec des chaînes latérales avec 15 atomes de carbone et 27 d'hydrogène et une à trois doubles liaisons.

Les utilisations actuelles de ce produit se trouvent principalement dans le domaine des phenoplastes, ou en négligeant les chaînes avec leurs doubles liaisons, on fait:

- après avoir descarboxyler l'acide gras grace à une petite quantité d'acide

sulfurique.

- réagir les groupements phénoliques avec des aldéhydes. Il en résulte, des produits qui se caractérisent surtout par leur grande résistance à la chaleur et à l'abrasion.

Le brevet japonais n° 33-27 905 de Showa du 1.10.1958 enseigne une nouvelle application pour ce produit en le faisant réagir avec des di-et/ou polyisocyanates. Cette méthode de fabrication de polyuréthane, grâce à une réaction entre HCNC et un polyisocyanate, montre la possibilité de faire dimeriser le HCNC en présence de catalyseur de polymérisation et à des températures allant jusqu'à 140°C. Le résultat de cette préparation est un produit très visqueux, qui pour pouvoir être utilisé d'une manière pratique avec des isocyanates, doit être lavé et séché préalablement.

Le brevet allemand n° 2152 606 du 22.10.71 de Bayer AG enseigne dans le cadre d'un procédé d'une plastification interne d'une résine époxydique, que des groupements phénoliques peuvent être utilisés pour bloquer temporairement des groupements NCO du excédent de polyisocyanates des prépolymères. Après une réaction suivante, dans laquelle des amines tertiaires prennent la place des phénols, ceux-ci restent libres dans le produit.

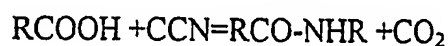
Contenue de l'invention

La présente invention montre comment des polymères à base de HCNC peuvent être réalisés d'une manière plus simple, et des produits avec des groupements NCO bloqués d'une manière plus propre en liant les groupements phénoliques libérés à un aldéhyde disponible. On peut, grâce au procédés inventés, réaliser des produits aussi variés que: mousses rigides, élastomères, caoutchoucs thermoplastiques ou des liants monocomposants sans solvants.

Description de l'invention

Le HCNC peut avec des polyisocyanates réagir à trois niveaux différents:

1. Celui des COOH de l'acide gras, selon la réaction de Würtz:



2. Celui des double liaisons des chaînes latérales, et
3. Celui des groupements phénoliques des anneaux.

Le premier niveau est toujours intéressant quand l'expansion d'un produit est souhaitée. Ainsi peut-on avec l'attaque simultanée d'un polyisocyanate, aux trois niveaux, réaliser une mousse rigide d'une excellente qualité. Des composants polymérisables différents s'obtiennent ou bien par simple chauffage du HCNC ou bien par la préparation suivante. On ajoute une petite quantité d'acide sulfurique dilué à l'huile et on chauffe. Autour de 130°C le CO_2 du carboxyl s'échappe, en chauffant d'avantage, on progresse en concentration et dimerisation. Ajoutant un polyisocyanate on obtient des produits plus ou moins réticulés.

Par rapport au brevet de Bayer ci-dessus mentionné et la possibilité de bloquer temporairement les groupements NCO d'un isocyanate on procède de la manière suivante. On chauffe le HCNC avec une petite quantité d'acide sulfurique dilué jusqu'à 180°C, on laisse refroidir jusqu'à 120°C et on ajoute une quantité équivalente en TDI. On garde ce mélange à une température de 80°C jusqu'à ce qu'il n'y ai plus d'isocyanate libre.

A partir d'un tel composant on peut facilement en y ajoutant un second réaliser une colle monocomposante.

Cette deuxième composante est par exemple un mélange de HCNC et de Furfural, lequel avait été préalablement chauffé avec une petite quantité de triéthylamine et laissé refroidir à température ambiante. (Il a été découvert, qu'un tel mélange reste stable à cette température).

Si la quantité de Furfural dans le deuxième mélange correspond à la quantité total du HNCN descaboxylé et si on chauffe le mélange de la première préparation avec celui de la seconde à une température au delà des 150°C, alors les groupements NCO initialement bloqués se libèrent et réagissent avec le COOH de la seconde préparation, les groupements phénoliques réagissent avec le Furfural, et donnent un produit très brillant, dur mais quand même flexible.

La préparation avec l'isocyanate bloqué peut - analogue au brevet de Bayer - être utilisée pour flexibiliser des résines epoxydiques ou, en chauffant, réaliser des produits élastiques.

Un mélange équivalent HNCN et Furfural peut - comme explique l'exemple suivant - servir de composant pour la fabrication d'une mousse rigide, sous la condition qu'un isocyanate puisse réagir préalablement avec les OH des Carboxyls du HCNC.

Exemple 1

On mélange 100 g de HNCN avec 28 g de Furfural et on chauffe à 150 °C. D'un mélange rapide avec 32 g de TDI ou 49 g de MDI résulte: expansion, reticulation et durcissement. La mousse rigide qui en résulte, obtient ses caractéristiques définitives après quelques jours.

Exemple 2

Ici suivra la quantification de la fabrication de la colle monocomposante ci-dessus mentionnée:

Un premier mélange de 34 g de HNCN et 19 g de Furfural sera chauffé tout en l'agitant à une température de 150°C.

Un deuxième mélange, se composant de 34 g de HNCN et 0,68 g d'acide sulfurique (50 %) est chauffé à une température de 170°C, refroidi à 110°C et complété de 7 g de TDI. On agite lentement sous azote pendant 4 heures à une température de 70°C et on laisse refroidir.

On mélange le premier mélange avec le deuxième et obtient un liquide stable, qui à une température supérieure à 140°C, quand les groupements NCO se libèrent des groupements phénoliques et peuvent réagir avec les COOH du HCNC du premier mélange. Les groupement phénoliques libérés réagissent avec le reste du Furfural du premier mélange.

Exemple 3

Pour produire de la mousse rigide on agite 100 g de HNCN avec 90 g de MDI. La réaction exothermique et l'expansion sont presque immédiates. Le durcissement, selon la température, est d'environ une heure.

Exemple 4

On réchauffe 100 g de HNCN à une température de 300°C. Après

- 6 -

refroidissement à température ambiante, on ajoute 40 g de MDI et on mélange bien. Après réaction exothermique on obtient un duromer d'une bonne résistance mécanique et chimique.

REVINDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un composant d'une matière plastique à base de HCNC, dont les groupements phénoliques sont temporairement bloqués par des groupements NCO d'un di- et/ou polyisocyanate, caractérisé par

- a) La descarboxylation complète de HNCN grâce p.ex. à une addition d'une petite quantité d'acide sulfurique diluée.
- b) L'addition d'une quantité équivalente de TDI avant dimérisation par chauffage de l'HNCN.
- c) Un chauffage renouvelé, jusqu'au blocage complet de l'isocyanate.

2. Procédé de fabrication d'un composant de matière plastique à base de HNCN qui précondense avec un aldéhyde de préférence du Furfural et caractérisé par:

- a) Le rechauffement du HNCN avec une petite quantité de triéthylamine jusqu'à env. 170°C.
- b) L'addition d'une quantité équivalente d'un aldéhyde (de préférence Furfural)
- c) Un rechauffement renouvelé jusqu'au début d'une condensation.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2 qui consiste à mélanger des quantités équivalente du composant selon la revendication 1 avec le composant selon la revendication 2.

4. Procédé de fabrication d'un polymer, caractérisé par le fait qu'un di- et/ou polyisocyanate réagit avec l'HNCN, initialement descarboxylé, p. ex. en y ajoutant une petite quantité d'acide sulfurique avant de le chauffer à une

température supérieure à 140°C.

5. Procédé de fabrication d'un polymère, caractérisé par le fait qu'un di- et/ou polyisocyanate réagit avec l'HNCN après un traitement principalement thermique.

6. Composants durcissables réalisés selon procédés sous les revendications 1 et 2.

7. Procédé de fabrication d'une mousse rigide, caractérisé par le fait qu'un di- et/ou polyisocyanate réagit avec de l'HNCN, dont la structure chimique n'a pas été modifiée dans son essentiel.

8. Produits qui ont été réalisés selon procédés sous les revendications 3, 4, 5 et 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
PCT/PT 96/00007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/36 C08G18/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMISCHES ZENTRALBLATT, vol. 2, 1964, XP002017150 YAMADA: "HERSTELLUNG VON POLYURETHANEN" & JP,A,36 004 840 1 October 1958 ---	1
A	DATABASE WPI Week 8939 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 280940 XP002017151 "CASHEW RESIN MODIFIED POLYURETHANE COATING COMPOSITION" & JP,A,01 203 474 (SAITO/TOSHIN) , 16 August 1989 see abstract -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October 1996

Date of mailing of the international search report

08.11.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A